

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-037590

(43)Date of publication of application : 07.02.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

(21)Application number : 05-202860

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 24.07.1993

(72)Inventor : SATO KENJI
NOGUCHI MINORU
OKI NAOHIKO
DEMACHI ATSUSHI
ENDO MORINOBU

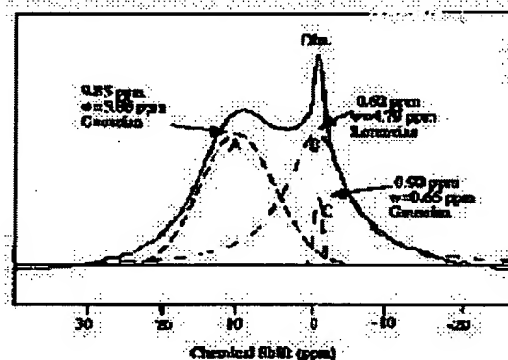
(54) ALKALI METAL STORAGE CARBON MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a secondary battery of high capacity excellent in cycle stability and further capable of resisting against charge/discharge of high current density.

CONSTITUTION: An alkali metal storage carbon system material has a contracted ring aromatic structure to store an alkali metal in a carbon system material formed of a disordered lamination structure, and the alkali metal storage carbon system material, in which C/A atomic ratio (where represented carbon by C and alkali metal element by A) is 1 to 8 to provide at least two values of a peak of chemical shift of an NMR spectrum of an alkali atomic nucleus with the one peak (B) ± 2 ppm and the other peak (A) provided in a plus side from this peak (B), is used in an electrode. In this alkali metal storage carbon system material, an amount of storing an alkali ion can be markedly increased, and also a structural change in the case of storage/removal can be eliminated. Alkali ion storage emitting reaction can be also increased.

NMR Spectrum of Alkali Metal Storage Carbon Material (Example)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3363959

[Date of registration] 25.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-37590

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 M 4/60

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-202860

(22) 出願日 平成5年(1993)7月24日

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 佐藤 健児

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(72) 発明者 野口 実

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(72) 発明者 沖 尚彦

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
本田技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

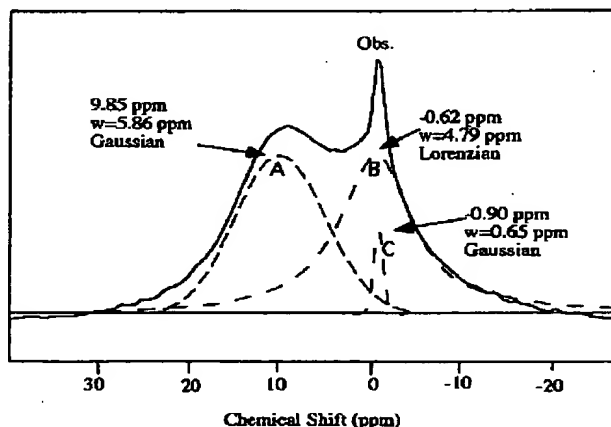
(54) 【発明の名称】 アルカリ金属吸蔵炭素系材料

(57) 【要約】

【構成】 縮環芳香族構造を有し、無秩序積層構造よりなる炭素系材料に、アルカリ金属を吸蔵させたアルカリ金属吸蔵炭素系材料であって、C/A原子比（ここで、Cは炭素、Aはアルカリ金属元素を示す）が1～8であり、アルカリ原子核のNMRスペクトルの化学シフト δ のピークが少なくとも2値あり、一方のピーク（B）が 0 ± 2 ppm、他方のピーク（A）が該ピーク（B）よりプラス側に存在するアルカリ金属吸蔵炭素系材料。

【効果】 本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、アルカリイオンの吸蔵量を大幅に増大することができ、吸脱着の際の構造変化もなくすることができる。また、アルカリイオン吸蔵放出反応を増大することもできる。そこで、この材料を電極材料に用いることによって、高容量で、サイクル安定性に優れ、しかも高電流密度の充放電に耐え得る二次電池を得ることができる。

1000 Ah/kg充電した700℃焼成PPPの7Li-NMRスペクトル（波形分離）



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 縮環芳香族構造を有し、無秩序積層構造よりなる炭素系材料に、アルカリ金属を吸蔵させたアルカリ金属吸蔵炭素系材料であって、C/A原子比（ここで、Cは炭素、Aはアルカリ金属元素を示す）が1～8であり、アルカリ原子核のNMRスペクトルの化学シフト δ のピークが少なくとも2値あり、一方のピーク

(B)が 0 ± 2 ppm、他方のピーク(A)が該ピーク(B)よりプラス側に存在することを特徴とするアルカリ金属吸蔵炭素系材料。

【請求項 2】 アルカリ金属がリチウムである請求項 1記載のアルカリ金属吸蔵炭素系材料。

【請求項 3】 請求項 1または2記載のアルカリ金属吸蔵炭素系材料からなる二次電池用電極材料。

【請求項 4】 請求項 3記載の二次電池用電極材料を負極に用いた二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ金属吸蔵炭素系材料に関し、さらに詳細には二次電池用電極材料に、特に非水電解液二次電池用電極材料に好適なアルカリ金属吸蔵炭素系材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化が進み、これに伴い電池の高エネルギー密度化が求められ、種々の非水電解液電池が提案されている。例えば、従来より非水電解液電池用負極として、主に一次電池用に金属リチウムが知られており、またアルミニウム/リチウム合金に代表されるリチウム合金、炭素負極なども知られている。しかしながら、金属リチウムは、二次電池の負極として用いた場合、デンドライトの生成などに起因してサイクル安定性に劣ることが知られている。また、アルミニウム/リチウム合金に代表されるリチウム合金負極も、金属リチウムよりはサイクル安定性の向上はみられるものの、リチウム電池の性能を十分に引き出すとはいえない。

【0003】このような問題を解決するため、リチウムを吸脱着するものとして、リチウムの炭素層間化合物が電気化学的に容易にできることを利用した炭素負極を用いることも提案されている。このような炭素負極としては、多種・多様なものがあり、例えば結晶セルローズをチッソガス流下、1,800℃で焼成して得られる炭素物質（特開平3-176963号公報）、石炭ピッチあるいは石油ピッチを不活性雰囲気中で2,500℃以上で黒鉛化処理したもの（特開平2-82466号公報）、2,000℃を超える高温で処理されたグラファイト化の進んだものなどが用いられ、金属リチウムやリチウム合金と比較して容量の低下はあるが、サイクル安定性のあるものが得られている。しかしながら、このような負極でも、高電流密度での充放電においては十分なサイク

ル安定性は得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような炭素負極は、金属リチウムやリチウム合金に比べ、充電状態、すなわち炭素にリチウムがインターカレーションされた状態においても、水との反応が十分に穏やかで、充放電にともなうデンドライトの形成もほとんどみられず優れたものである。しかしながら、炭素の種類によっては、充放電のほとんどできないものや、理論容量（充電時に LiC_6 の状態を最大容量と仮定）と比較して容量が極端に低いものが多い。また、初期容量は比較的大きくても、充放電を繰り返すことで劣化し、急激に容量が低下したり、また比較的容量の大きい炭素負極においても、高電流密度で充放電を繰り返すと劣化が激しく、二次電池としての性能を満足し得ないなど、従来の炭素負極では、満足すべき性能の負極は得られていない。

【0005】これは、このような炭素負極が、インターカレーション反応を利用しているためと推察される。すなわち、アルカリイオンの吸蔵量がインターカレーション化合物の組成比に制限されてしまい、容量を大きくすることができない。また、インターカレーション反応は、層間距離の変化を伴うので、吸蔵放出を繰り返すと層状化合物の構造が破壊されてしまい、サイクル寿命が短い。さらにまた、アルカリイオンが結晶の層に平行な方向からしか侵入できないため、吸蔵放出反応速度が小さく、大電流での充放電が困難なのである。

【0006】そこで、アルカリイオン吸蔵量が大きく、吸蔵放出を繰り返しても構造が破壊されず、さらにまたアルカリイオンの吸蔵放出反応速度の大きいアルカリ金属吸蔵炭素系材料が望まれていた。本発明は、以上のような従来の技術的課題を背景になされたものであり、アルカリ金属の吸蔵量が大きく、アルカリ金属を吸脱着する化合物の構造変化が無く、吸蔵放出反応速度も大きい優れたアルカリ金属吸蔵炭素系材料を得ることを目的とし、これによって、高容量でサイクル安定性に優れ、高出力（高電流密度）の充放電にも対応できる二次電池用電極材料および二次電池を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、縮環芳香族構造を有し、無秩序積層構造よりなる炭素系材料に、アルカリ金属を吸蔵させたアルカリ金属吸蔵炭素系材料であって、C/A原子比（ここで、Cは炭素、Aはアルカリ金属元素を示す）が1～8であり、アルカリ原子核のNMRスペクトルの化学シフト δ のピークが少なくとも2値あり、一方のピーク(B)が 0 ± 2 ppm、他方のピーク(A)が該ピーク(B)よりプラス側に存在することを特徴とするアルカリ金属吸蔵炭素系材料を提供するものである。

【0008】本発明の炭素系材料は、縮環芳香族構造を有し、かつその構造は無秩序積層構造となっている。こ

ここで、無秩序積層構造とは、縮芳香族環平面の配向が全く無秩序であるか、もしくは4枚、好ましくは3枚を超えての配向を有しない構造をいう。無秩序積層構造でなく、積層構造が発達しているものは、アルカリイオンのみを層間にインターカレートしてしまい、共有結合性を有するアルカリ金属やアルカリイオンを炭素-炭素原子間に吸蔵せず、本発明に使用される炭素系材料とはいえない。このような材料は、本質的に易黒鉛化材料である有機高分子に積層を阻害する要因を導入したものを焼成して得ることができる。

【0009】本質的に黒鉛化材料である有機化合物としては、芳香族構造を有していればどのようなものでもよいが、例えばポリ(p-フェニレン)(P.P.P)、ポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)、ポリ(p-フェニレンキシレン)(PPX)、ポリスチレン、ノボラック樹脂などが挙げられる。積層構造を阻害する因子としては、屈曲構造(o-, m-位構造)、分岐構造、架橋構造などが挙げられる。また、これらの有機化合物には、5員間、7員間を持つ有機化合物を含んでいてもよい。本発明に使用される炭素系材料は、これらの有機化合物をあまり高温でなく、電気伝導性の生じるのに限界の低い温度、通常300~1,000℃で焼成すればよい。

【0010】なお、本発明に使用される炭素系材料の水素/炭素原子比(H/C)は、0.05~0.6、好ましくは0.15~0.6である。0.05未満では、グラファイト構造が発達し、充放電にともなうリチウムのドーブ・脱ドーブ反応時の結晶の膨張収縮により結晶構造が破壊され、サイクル安定性が低下し、一方0.6を超えると放電容量が著しく低下する。

【0011】本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、このようにして得られた炭素系材料に、アルカリ金属、好ましくはリチウムを吸蔵させたものであり、C/A原子比は、1~8、好ましくは1.5~3である。ここで、C/A原子比が1未満になるほど、リチウムは吸蔵されず、一方8を超えると、ピーク(A)が発現されず、すなわち放電に直接作用するリチウムイオンが吸蔵されず、充放電効果が発揮され難くなる。

【0012】また、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、NMRスペクトルの化学シフト δ のピークが少なくとも2値なければならず、一方のピーク(B)は0±2ppmに、また他方のピーク(A)は、該ピーク

(B)よりプラス側、好ましくは4~100ppm、さらに好ましくは10±7ppmに存在する。ここにおいて、アルカリ元素がリチウムの場合、観測核は ^7Li 、化学シフトの基準は LiCl の1モル/1水溶液のピークを0としたときのものである。化学シフト δ のピーク(B)が上記の範囲にあるということは、アルカリイオン上の不對電子密度が殆ど0となっている、すなわちアルカリイオンが共有結合性の Li_2 分子になっているこ

とを意味し、これは、アルカリイオンがインターカレーションと同時に、吸着によって吸蔵されており、炭素とアルカリイオンが離れた距離をとっていることを示すものである。

【0013】一方、インターカレートしたリチウム化学シフトが正の値をとることは報告されており(例えば、田中ら、1992年電気化学秋季大会講演要旨集p129)、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料では、ピーク(A)となって現出されるものである。この正の化学シフトの原因は、炭素系材料のラジカルによる常磁性シフトである。リチウムが吸蔵されると同時に炭素系材料は電子を受取り、電気的な中性を保つ。電子を受け取った炭素は、ラジカルアニオンとなる。従って、リチウムを吸蔵した炭素系材料は不對電子を持ち、電子の磁気モーメントと核の磁気モーメントの相互作用により、化学シフトが生じる。理論によれば、電子スピンとの相互作用による化学シフトの符号は、電子と当該核の超微細結合定数の符号と一致する。 ^7Li の超微細結合定数の符号は正であり、ラジカルによる化学シフトは正となる。化学シフトの大きさは、測定核上の不對電子密度に比例する。インターカレートしたリチウムイオンは黒鉛層間に閉じ込められているため、黒鉛層がラジカルアニオン化するとリチウムイオン上にもある程度の不對電子密度が存在し正の化学シフトをもたらす。

【0014】本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、アルカリイオンを吸脱着するものであるが、中でもリチウムイオンにおいて、優れた性能を発揮するものである。本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、縮環芳香族をもつが、積層構造が発達しておらず、リチウムのようなアルカリ金属の共有結合性分子およびイオンを、縮環内に吸蔵するとともに、層間にインターカレーションによって吸蔵されており、炭素系材料中に極めて多くのアルカリ金属を吸蔵できる。このような吸脱着反応は、アルカリ金属吸蔵炭素系材料の組成比に制限されないもので、アルカリイオンの吸脱着量を非常に大きくすることができる。

【0015】また、層間のみならずアルカリイオンが出入りするのではないので、吸脱着に伴う材料の構造変化が少なく、さらに積層構造が発達していないので、アルカリイオンは積層している方向と平行な一方向に限定されず、どの方向からも侵入でき、吸脱着反応速度が大きい。従って、このような本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料を電極材料に用いることによって、電池を非常に高容量にし、サイクル安定性を向上し、大電流充放電を可能とすることができ、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、二次電池用電極の材料として非常に優れたものである。

【0016】次に、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料を製造する方法について具体的に説明する。まず、本発明に使用される炭素系材料は、縮環芳香族構造を有す

る有機化合物を、通常、アルゴン、ヘリウム、チッ素などの不活性ガス、あるいは水素などの還元性ガス中で300～1,000℃、好ましくは600～800℃の温度で、0～6時間、好ましくは0～1時間熱処理することにより得られる。

【0017】この具体的な熱処理方法としては、熱分析において、原料の有機化合物の重量減少開始温度まではどのような昇温速度でもよく、重量減少開始温度から熱処理温度までは5℃/時間～200℃/時間、好ましくは20℃/時間～100℃/時間の昇温速度で昇温する方法が挙げられる。ここで、熱処理温度とは、熱分析において、重量が減少しなくなるまで減少した重量に対し、70～95重量%の重量減少を示す温度をいう。

【0018】このようにして得られる熱処理物は、通常、粉体または固体であり、この炭素系材料を機械的に粉砕し、優れた二次電池用電極材料を得ることができる。この電極材料を用いて負極を作製する場合、電極材料の粒径は必ずしも制限されるものではないが、平均粒径が5μm以下にものを用いることにより高性能の負極を作ることができる。この場合、これらの粉末に、ポリエチレン粉末などのバインダーを添加混合し、ロールで圧延し、負極を作ることができる。バインダーの配合量は、電極材料100重量部に対して5～50重量部、好ましくは5～30重量部である。

【0019】ここで、バインダーとしては、有機、無機いずれのバインダーも使用することができる。有機バインダーとしては、前記ポリチレンのほかに、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニルなどの多くのバインダーを使用することができる。この場合、ポリエチレンを除いて、バインダーの炭化温度付近での熱処理が必要となる。また、無機バインダーとしては、ケイ素ガラスなどのケイ素系バインダーが使用できるが、この場合もバインダーとしての性能を発揮させるために融点を越えた温度での熱処理が必要である。

【0020】この場合、出発物質である有機化合物とこれらのバインダーを混合して成形し、前記のように熱処理することにより、直接、負極体を得ることができる。この場合、負極体の形状変化に注意する必要があるが、リチウム電池用の負極としての性能は、本発明の電極材料とポリエチレンとを圧粉成形したものと同等である。このようにして得られる負極体は、これにリチウムまたはリチウムを主体とするアルカリ金属を担持させて、リチウム電池用負極とすることができる。

【0021】担持させる方法としては、リチウム箔を接触させ熱拡散させたり、リチウム塩溶液中で電気化学的にリチウムをドーブさせたり、あるいは溶融リチウムに浸漬させ炭素中にリチウムを拡散させるなど、従来より行われているどのような方法でもよい。本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、リチウム電池の負極として広

範囲に使用でき、各種の正極、例えば二酸化マンガン、五酸化バナジウムなどの酸化物やポリピロールなどの有機高分子を用いた正極などと組み合わせて使用することができる。

【0022】また、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料からなる電極材料を用いた電池に使用する非水系の電解質としては、正極材料および負極材料に対して化学的に安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質と電気化学反応をするために移動できる非水物質であればどのようなものでも使用でき、特にカチオンとアニオンの組み合わせよりなる化合物であって、カチオンとしては Li^+ 、またアニオンの例としては PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- のようなVa族元素のハロゲン化物アニオン、 I^- 、 I_3^- 、 Br^- 、 Cl^- のようなハロゲンアニオン、 ClO_4^- のような過塩素酸アニオン、 HF_2^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 SCN^- などのアニオンを有する化合物を挙げることができるが、必ずしもこれらのアニオンに限定されるものではない。このようなカチオン、アニオンを持つ電解質の具体例としては、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 LiI 、 $LiBr$ 、 $LiCl$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiHF_2$ 、 $LiSCN$ 、 $LiCF_3SO_3$ などが挙げられる。これらのうちでは、特に $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ が好ましい。

【0023】なお、非水系の電解質は、通常、溶媒に溶解された状態で使用され、この場合、溶媒は特に限定されないが、比較的極性の大きい溶媒が良好に用いられる。具体的にはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグライム類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、トリエチルホスフェートなどのリン酸エステル類、ホウ酸トリエチルなどのホウ酸エステル類、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどのイオウ化合物、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、硫酸ジメチル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、ジクロロエタンなどの1種または2種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、特にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジオキソランおよびγ-ブチロラクトンから選ばれた1種または2種以上の混合物が好適である。

【0024】さらに、この非水電解質としては、上記非水電解質を、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシドのイソシアネート架橋体、エチレンオキシドオリゴマーを側鎖に持つホスファゼンポリマーなどの重合体中含浸させた有

機固体電解質、 Li_3N 、 LiBCl_4 などの無機イオン誘導体、 Li_4SiO_4 、 Li_3BO_3 などのリチウムガラスなどの無機固体電解質を用いることもできる。

【0025】本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料からなる電極材料を使用したリチウム二次電池を、図面を参照してさらに詳細に説明する。すなわち、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料からなる電極材料を負極に使用したリチウム二次電池は、図4に示すように開口部10aが負極蓋板20で密閉されたボタン形の正極ケース10内を微細孔を有するセパレータ30で区画し、区画された正極側空間内に正極集電体40を正極ケース10側に配置した正極50が収納される一方、負極側空間内に負極集電体60を負極蓋板20側に配置した負極70が収納されたものである。

【0026】なお、セパレータ30としては、多孔質で電解液を通したり含んだりすることのできる、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンやポリエチレンなどの合成樹脂製の不織布、織布および編布などを使用することができる。また、正極50に用いられる正極材料としては、リチウム含有五酸化バナジウム、リチウム含有二酸化マンガンなどの焼成体粒子を使用することができる。なお、符号80は、正極ケース10の内周面に周設されて負極蓋板20を絶縁支持するポリエチレン製の絶縁パッキンである。

【0027】

【作用】本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、縮環芳香族構造をもつが、積層構造が発達していない炭素系材料を用いているため、リチウムのようなアルカリ金属およびアルカリイオンは、縮環に吸蔵されるとともに、層間にインターカレートされ、縮環芳香族面上に吸脱着する。吸脱着反応はインターカレーション化合物の組成比に制限されないため、アルカリイオンの吸脱着量を非常に大きくすることができる。従って、これを電極材料に用いることによって、電池を非常に高容量にすることができる。

【0028】また、層間のみにイオンが出入りするのではないので、吸脱着に伴う材料の構造変化が少なく、電極材料に用いた場合、その電池はサイクル安定性に優れる。さらに、積層構造が発達していないので、イオンは積層している方向と平行な一方向に限定されず、どの方向からも侵入でき、反応速度が大きく、大電流充放電が可能となる。従って、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料を、二次電池、特に非水電解質液二次電池、例えばリチウム電池の電極材料として用いることにより、高容量でかつ充放電におけるサイクル安定性に優れ、しかも高電流密度の充放電に耐え得る電池を得ることができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定される

ものではない。

実施例1

コバチック法(Kovacic)によりポリ(p-フェニレン)を合成した。すなわち、塩化第2銅(CuCl_2)、塩化アルミニウム(無水)(AlCl_3)、ベンゼン(C_6H_6)をモル比で1:1:4となるように混合し、不活性ガス雰囲気下で攪拌した。得られた粉末を塩酸(6N-HCl)で数度洗浄し、水洗、さらにアセトン洗浄、水洗を繰り返したのち、 100°C にて真空乾燥した。このようにして合成したポリ(p-フェニレン)は、屈曲、分岐構造やキノイド構造のような積層阻害要因を含んでいる。

【0030】このようにして合成したポリ(p-フェニレン)を水素気流下 700°C で焼成して炭素系材料を得た(以下「 700°C 焼成体」ともいう)。具体的には、室温から 500°C まで $250^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で昇温し、 500°C から 700°C までは $40^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、 700°C に到達した時点で加熱を中止し室温まで冷却して炭素系材料を得た。得られた炭素系材料のX線回折測定より求められる(002)面の面間距離は、 3.65\AA であった。(002)面の回折ピークは、非常に幅が広くC軸方向の結晶子の大きさは 10\AA 以下と見積もられる。すなわち、積層枚数は3枚以下であった。また、前記と同様にして、ポリ(p-フェニレン)を 820°C で焼成し(以下「 820°C 焼成体」ともいう)、炭素系材料を得たが、このもののX線回折結果も、 700°C 焼成体と同様であった。

【0031】これらの炭素系材料に、それぞれバインダーとしてポリエチレン粉末を重量比で30%加えて加圧成形し電極とした。作用極としてこの電極を、対極および参照極としてリチウム箔を、電解液として、PC(プロピレンカーボネート)とDME(ジメチルエーテル)(体積比=1:1)の溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/lの濃度で溶解したものを用いて、半電池セルを構成した。このセルを用い、 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度、充電終止電位0mV、放電終止電位3V、休止時間20分で充放電を繰り返した。この電極はリチウムイオンを電気化学的に吸蔵放出し、リチウム二次電池用負極として機能した。

【0032】(容量)図1(A)~(B)に充放電電位曲線を示す。図1(A)は、 700°C 焼成体を用いたものの、図1(B)は、 820°C 焼成体を用いた例である。図1(A)~(B)から、20サイクルまでの充放電時に効率100%に達しない分は、全て炭素中に残留すると仮定すると、 700°C 焼成体= 785mAh/g 、 820°C 焼成体= 622mAh/g 、 900°C 焼成体= 475mAh/g が炭素中に残留し、そこからさらに 300mAh/g 充電できることになり、 700°C 焼成体=1、 085mAh/g 、 820°C 焼成体= 922mAh/g 、 900°C 焼成体= 775mAh/g の充電が可能で

あるということになる。

【0033】(NMR) 前記700℃焼成体より作製した電極に、1,000Ah/kg充電した試料を作製し、吸蔵されたリチウムの固体分解能NMRスペクトルを測定した。測定試料は、乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス内でDMEで洗浄乾燥し、電解液を除去したのち、KBrと混合しNMR試料管に充填した。観測核は ^7Li である。化学シフトの基準として LiCl の1mol/l水溶液のピークを0ppmとした。NMRスペクトルを図2に示す。図2から明らかなように、 0 ± 2 ppm、本実施例ではほぼ0ppmにピーク(B)が、また該ピーク(B)よりプラス側、本実施例ではほぼ10ppmにピーク(A)が存在していることが分かる。

【0034】ピーク(B)は、ローレンツィアン(Lorentzian)の線形であり、液体的な運動を示唆する。化学シフトがほとんど0ppmであることから、共有結合性の Li_2 分子に帰属できる。300Ah/kgまでは、ほとんど(B)サイトのみが占有される。一方、ピーク(A)は、ガウシアン(Gaussian)の線形を有し固体的である。正の化学シフトを有することから、イオン性の Li^+ に帰属できる。この化学シフトの原因は、充電に伴って炭素に注入された電子が形成するラジカルの電子スピンと核スピンとの相互作用にある。放電可能なのは(A)サイトの Li^+ である。なお、ピーク(C)は、 Li のイオン性結晶に帰属され、ESA測定で検出される炭酸リチウム(副生物)によるものと推察される。

【0035】(構造図) 図2の結果から、炭素系材料中に、リチウムを吸蔵させた場合のリチウムのとり得るサイトが二つ〔(A)サイト、(B)サイト〕あることが分かった。図2のNMRスペクトル解析およびX線回折の結果から、700℃焼成体から得たアルカリ金属吸蔵炭素系材料の結晶のモデル化した構造図を図3に示す。図3(A)は、平面構造図、図3(B)はその断面構造図である。図3(A)から明らかなように、従来のリチウムインターカレーションコンパウンドでは、 LiC_6 が限界とされ、リチウムイオン(Ion Li)が炭素のベンゼン環中に入ったとすると、周り1列は使えなくなり、菱形の構造を作っていく。従って、吸蔵されるリチウムイオンは、炭素の骨格に支配され、ここ一つだけが隣に動くことは許されず、固体的となり、格子を作り、ピーク(A)の線形ガウシアンとなる。

【0036】これに対し、(B)サイトは、共有結合性リチウム分子(covalent Li)で、対照的にローレンツィアンであり、液体的な振る舞いを示し、決まった位置を持たない。充電のメカニズムは、既にイオンとなっているもの〔 Ion Li 、(A)サイト〕が放電され、空席となる。一方、共有結合性リチウム分子〔covalent Li、サイト(B)〕は、即放電できないが、リチウムリザーバーとなって前記空席部分に移動し、放電されるものと考えられる。従って、 LiC_6 を超える放電容量が可能となり、例えば $\text{LiC}_{1.93}$ などのアルカリ金属吸蔵炭素系材料が可能となる。

【0037】このように、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、結晶構造を平面的に考察すると、縮環内および縮環間に共有結合性リチウムとリチウムイオンが吸蔵されるとともに、図3(B)から明らかなように、層間にも共有結合性リチウムおよびリチウムイオンがインターカレーションされ、リチウム(アルカリ金属)の吸蔵量を大幅に増大させることができることが分かる。

【0038】

20 【発明の効果】本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、アルカリイオンの吸蔵量を大幅に増大することができ、吸脱着の際の構造変化もなくすることができる。また、アルカリイオン吸蔵放出反応を増大することもできる。そこで、この材料は、電極材料として非常に有用で、これを用いることによって、高容量で、サイクル安定性に優れ、しかも高電流密度の充放電に耐え得る二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】実施例1における充放電電位曲線であり、図1(A)は700℃焼成体、図1(B)は820℃焼成体を用いた例である。

【図2】実施例1におけるNMRスペクトルである。

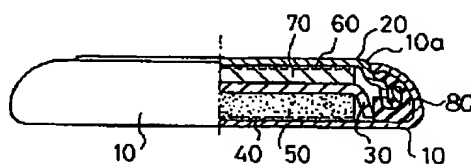
【図3】本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料の結晶のモデル化した構造図であり、図3(A)は平面構造図、図3(B)は断面構造図である。

【図4】本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料を負極に用いたリチウム二次電池の一部断面図を含む正面図である。

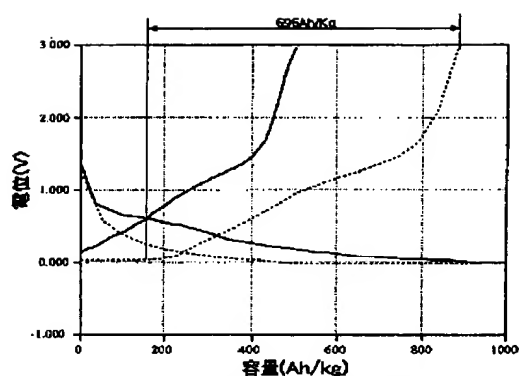
【符号の説明】

40 30 セパレータ
50 正極
70 負極

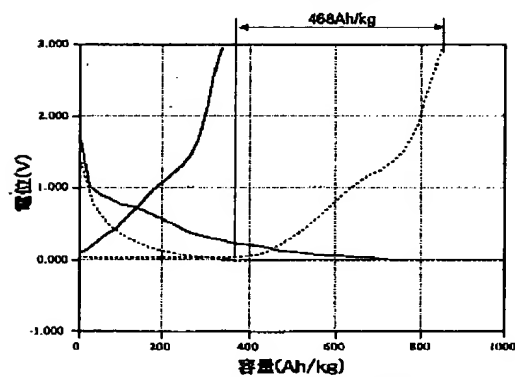
【図4】



【図1】



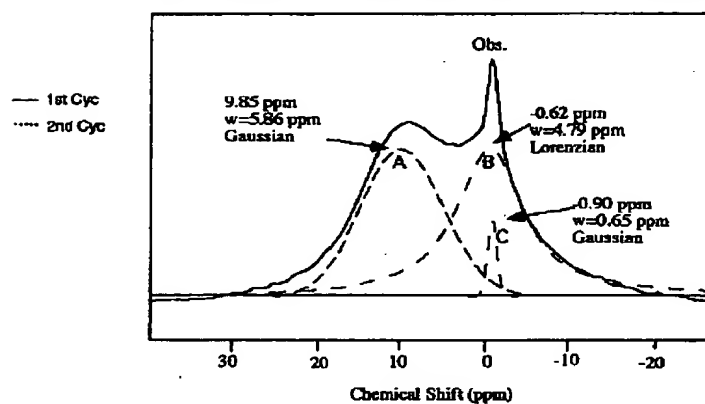
(A) 700°Cで焼成したPPPの充放電カーブ



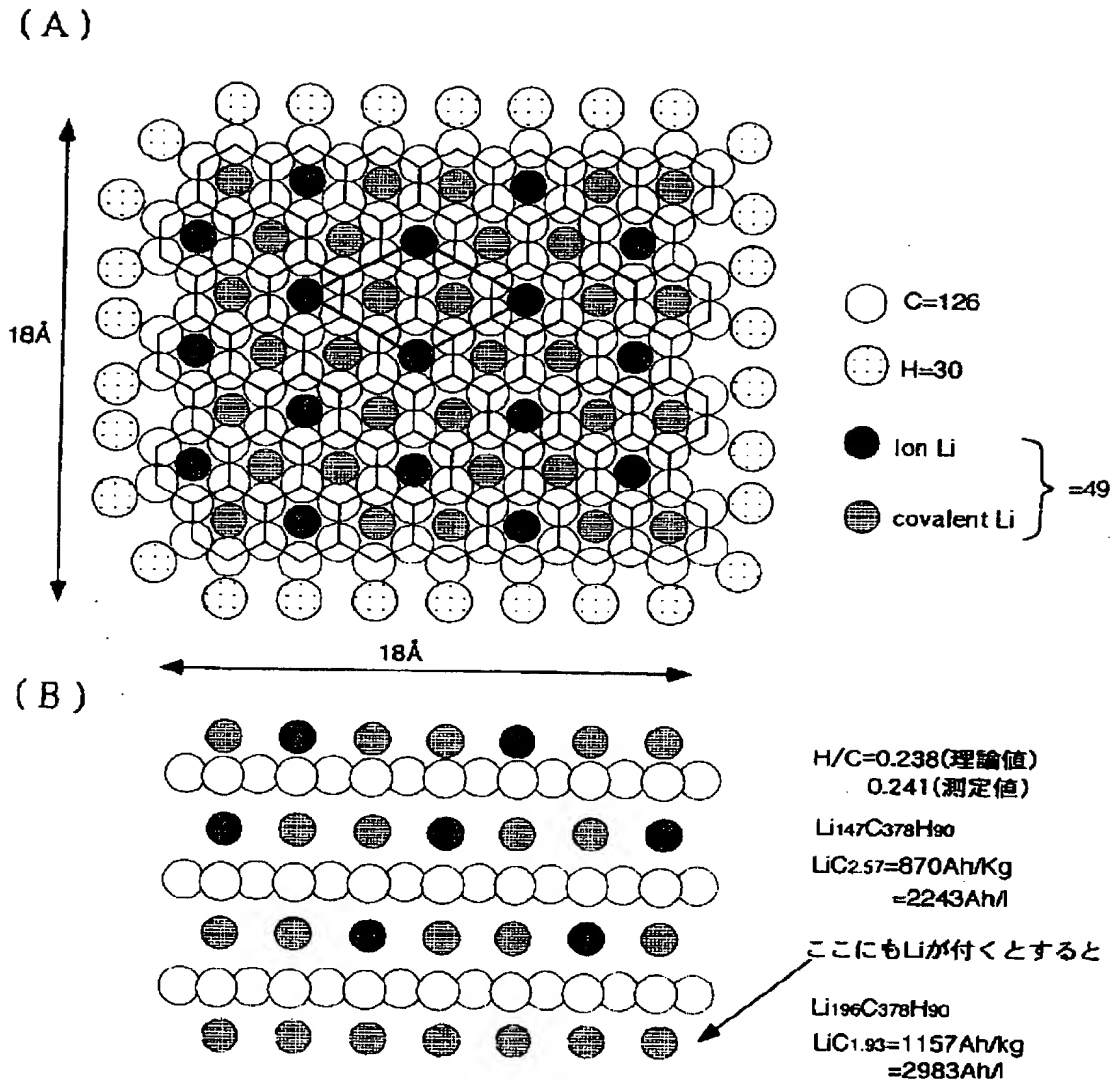
(B) 820°Cで焼成したPPPの充放電カーブ

【図2】

1000 Ah/kg充電した700°C焼成PPPの7Li-NMRスペクトル (波形分解)



【図3】



700℃で焼成したPPPの満充電した構造図

【手続補正書】

【提出日】平成5年9月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 縮環芳香族構造を有し、無秩序積層構造よりなる炭素系材料に、アルカリ金属を吸蔵させたアルカリ金属吸蔵炭素系材料であって、A/C原子比（ここ

で、Aはアルカリ金属元素、Cは炭素を示す）が0.125～1であり、アルカリ原子核のNMRスペクトルの化学シフトのピーク（B）が 0 ± 2 ppm、さらにピーク（A）が該ピーク（B）よりプラス側に存在することを特徴とするアルカリ金属吸蔵炭素系材料。

【請求項2】 請求項1記載のアルカリ金属吸蔵炭素系材料からなる二次電池用電極材料。

【請求項3】 請求項2記載の二次電池用電極材料を負極に用いた二次電池。

【請求項4】 負極側を炭素系電極とし、リチウムを含

む電解質を有するリチウム二次電池において、充電をする際に、リチウムイオンを電極に吸蔵し、リチウムの存在状態として、少なくとも共有結合性リチウムが存在するリチウム二次電池。

【請求項5】 炭素系電極が、イオン結合性リチウムと共有結合性リチウムが共存し得る最小単位の炭素骨格（コロネン）を有する縮環芳香族構造を有し、無秩序積層構造よりなる炭素系材料からなる請求項4記載のリチウム二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、縮環芳香族構造を有し、無秩序積層構造よりなる炭素系材料に、アルカリ金属を吸蔵させたアルカリ金属吸蔵炭素系材料であって、A/C原子比（ここで、Aはアルカリ金属元素、Cは炭素を示す）が0.125～1であり、アルカリ原子核のNMRスペクトルの化学シフトのピーク（B）が 0 ± 2 ppm、さらにピーク（A）が該ピーク（B）よりプラス側に存在することを特徴とするアルカリ金属吸蔵炭素系材料を提供するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本質的に黒鉛化材料である有機化合物としては、芳香族構造を有していればどのようなものでもよいが、例えばポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンキシレン、ポリスチレン、ノボラック樹脂などが挙げられる。積層構造を阻害する因子としては、屈曲構造（o-, m-位構造）、分岐構造、架橋構造などが挙げられる。また、これらの有機化合物には、5員環、7員環を持つ有機化合物を含んでいてもよい。本発明に使用される炭素系材料は、これらの有機化合物をあまり高温でなく、電気伝導性の生じるのに限界の低い温度、通常300～1,000℃で焼成すればよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、このようにして得られた炭素系材料に、アルカリ金属、好ましくはリチウムを吸蔵させたものであり、A/C原子比は、0.125～1、好ましくは0.33～0.6

7である。A/C原子比が、0.125未満ではピーク（A）が発現されず、すなわち放電に直接作用するリチウムイオンが吸蔵されず、充放電効果が発揮され難くなり、一方1を超えるほどリチウムイオンが吸蔵され難くなる。なお、A/C原子比が上記範囲内にあるアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、例えば該材料をリチウム二次電池の負極として用いると、充電容量としてリチウム黒鉛層間化合物の化学量論的限界である372 Ah/kgを超えることが可能である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】また、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料は、NMRスペクトルの化学シフト δ のピークが少なくとも1つでピーク（B）がシフト 0 ± 2 ppmを示し、好ましくはもう1つピーク（A）があり、プラス側にシフトを示す。ここにおいて、アルカリ元素がリチウムの場合、観測核は ${}^7\text{Li}$ 、化学シフトの基準は LiCl の1モル/l水溶液のピークを0としたときのものである。化学シフト δ のピーク（B）が上記の範囲にあるということは、アルカリイオン上の不対電子密度が殆ど0となっている、すなわちアルカリイオンが共有結合性の Li_2 分子になっていることを意味する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】次に、本発明のアルカリ金属吸蔵炭素系材料を製造する方法について具体的に説明する。まず、本発明に使用される炭素系材料は、縮環芳香族構造を有する有機化合物、すなわち積層構造の発達を阻害する因子（屈曲、分岐、架橋など）を導入した、芳香族を主鎖に持つポリマーを、通常、アルゴン、ヘリウム、チッ素などの不活性ガス、あるいは水素などの還元性ガス中で300～1,000℃、好ましくは600～800℃の温度で、0～6時間、好ましくは0～1時間熱処理することにより得られる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

コバチック法 (Kovacic) によりポリフェニレンを合成した。すなわち、塩化第2銅 (CuCl_2)、塩化アルミニウム (無水) (AlCl_3)、ベンゼン (C_6H_6) をモル比で 1 : 1 : 4 となるように混合し、不活性ガス雰囲気下で攪拌した。得られた粉末を塩酸 (6 N-HCl) で数度洗浄し、水洗、さらにアセトン洗浄、水洗を繰り返したのち、100℃にて真空乾燥した。このようにして合成したポリフェニレンは、屈曲、分岐構造やキノイド構造のような積層阻害要因を含んでいる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】このようにして合成したポリフェニレンを水素気流下 700℃で焼成して炭素系材料を得た (以下「700℃焼成体」ともいう)。具体的には、室温から 500℃まで 250℃/時間の昇温速度で昇温し、500℃から 700℃までは 40℃/時間で昇温し、700℃に到達した時点で加熱を中止し室温まで冷却して炭素系材料を得た。得られた炭素系材料の X 線回折測定より求められる (002) 面の面間距離は、3.65 Å であった。(002) 面の回折ピークは、非常に幅が広く C 軸方向の結晶子の大きさは 10 Å 以下と見積もられる。すなわち、積層枚数は 3 枚以下であった。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】(容量) 図 1 に充放電電位曲線を示す。図 1 は、700℃焼成体を用いた例である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】これに対し、(B) サイトは、共有結合性リチウム分子 (covalent Li) で、対照的にローレンツイアンであり、液体的な振る舞いを示し、決まった位置を持たない。放電のメカニズムは、既にイオンとなっているもの [Ion Li、(A) サイト] が放電され、空席となる。一方、共有結合性リチウム分子 [covalent Li、サイト (B)] は、即放電できないが、リチウムリザーバーとなって前記空席部分に移動し、放電されるものと考えられる。従って、 LiC_6 を超える放電容量が可能となり、例えば $\text{LiC}_{1.93}$ などのアルカリ金属吸蔵炭素系材料が可能となる。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】削除

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 1】 実施例 1 における充放電電位曲線である。

【手続補正 13】

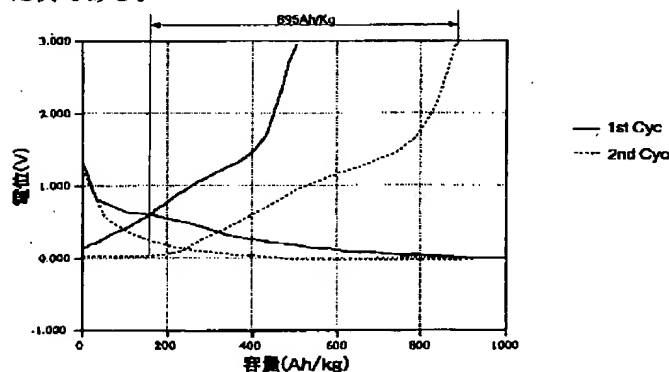
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 出町 敦

埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会
社本田技術研究所内

(72)発明者 遠藤 守信

長野県須坂市北原町 615